

⑤1

Int. Cl.:

C11 d

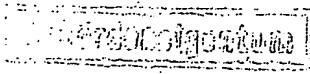
BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



⑤2

Deutsche Kl.: 23 c, 2



= GB 1237899

⑩

⑪

**Offenlegungsschrift 1803 099**

⑫

Aktenzeichen: P 18 03 099.4

⑬

Anmeldetag: 15. Oktober 1968

⑭

Offenlegungstag: 14. Mai 1969

Ausstellungspriorität: —

⑮

Unionspriorität

⑯

Datum: 16. Oktober 1967

⑰

Land: Luxemburg

⑱

Aktenzeichen: 54673

⑤4

Bezeichnung: Enzymhaltiges Wasch- und Reinigungsmittel

⑥1

Zusatz zu: —

⑥2

Ausscheidung aus: —

⑦1

Anmelder: Unilever N. V., Rotterdam (Niederlande)

Vertreter:

Werth, Dr.-Ing. Albert van der; Lederer, Dr. Franz;  
Patentanwälte, 2000 Hamburg und 8000 München

⑦2

Als Erfinder benannt: Kampen, Daniel Marten van, Vlaardingen;  
Weenen, Jacobus Hendrikus Marinus, Brielle (Niederlande)

Benachrichtigung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4. 9. 1967 (BGBl. I S. 960): —

DT 1803099

Patentanwälte  
Dr. Ing. A. von der Linde  
Hamburg 90  
Vollmerstraße 12  
Dr. H. Lüdtke  
Hamburg-Locke Str. 22

J 271

UNILEVER N.V.

Museumpark 1, Rotterdam, HollandEnzymhaltiges Wasch- und Reinigungsmittel

Priorität: Luxemburgische Patentanmeldung

Nr. 54.673 vom 16. Oktober 1967

Die Erfindung betrifft Wasch- und Reinigungsmittel und ein Verfahren zu ihrer Herstellung und insbesondere enzymhaltige Wasch- und Reinigungsmittel.

Es ist bekannt, daß Enzyme, wenn in ein feinteiliges Wasch- und Reinigungsmittel einverleibt, ihre Aktivität während der Lagerung des Pulvers oft verlieren. Überdies bietet die Dosierung der Enzyme in das Pulver und die homogene Mischung der Enzyme mit dem Pulver oft Schwierigkeiten, da es nicht leicht ist, die Homogenität des Pulvers zu kontrollieren.

Es wurde nun gefunden, daß diese Nachteile in erheblicher Weise dadurch verhindert werden können, daß in das Wasch- und Reinigungsmittel gesonderte geformte Feststoffe einverleibt werden, in welchen Enzyme eingeschlossen sind.

Die gesonderten geformten Feststoffe gemäß der Erfindung enthalten die Enzyme und Material, welches den geformten Festkörper bildet. Dieses letzte Material besteht aus anorganischen Stoffen, mit welchen die Enzyme verträglich sind. Das anorganische Material sollte ferner leicht löslich oder dispergierbar in normalem Leitungswasser bei einer Temperatur von etwa 20°C sein. Der geformte Festkörper sollte ferner nicht in merklicher Weise während der Lagerung des Wasch- und Reinigungsmittels beeinträchtigt werden.

Beispiele von geeignetem anorganischen Material sind leicht wasserlösliche, leicht dispergierbare anorganische Salze, z. B. Natriumsulfat, Natriumcarbonat, Natriumbicarbonat, saure Ortho- und Pyrophosphate z.B. Natriumdihydrogenorthophosphat und saures Natriumpyrophosphat, Borate wie Borax, Borsäure, Ammoniumsalze, wie Ammoniumbicarbonat, Ammoniumchlorid, Alkalitriphosphate wie Natriumtriphosphat.

Ferner können Kombinationen von Verbindungen, welche ein Gas entwickeln, wenn in eine wässrige Lösung gebracht, sogenannte Brausepulver, vorteilhafterweise bei der Erfindung benutzt werden, wodurch der Zerfall der geformten Festkörper in der wässrigen Lösung beschleunigt wird. Solche Kombinationen sind beispielsweise Kombinationen von sauren Salzen schwacher Säuren mit Carbonaten oder Bicarbonaten und dergleichen.

Im allgemeinen sollte das anorganische Material bei Raumtemperatur fest und nicht hygroskopisch sein.

Die Enzyme, welche in die gesonderten geformten Feststoffe einverleibt werden, können proteolytische, amylolytische und

lipolytische Enzyme und deren Gemische sein. Insbesondere können proteolytische Enzyme, vorzugsweise bakteriellen Ursprungs, verwendet werden.

Die Menge an in das Wasch- und Reinigungsmittel einzuverleibenden Enzymen ist abhängig von der enzymatischen Aktivität des besonderen verwendeten Enzyms. Im allgemeinen werden enzymhaltige gesonderte geformte Feststoffe in das besondere Wasch- und Reinigungsmittel in einer solchen Menge einverleibt, daß das fertige Produkt eine Aktivität von  $10^4$ - $10^6$  Maltoseeinheiten pro kg des fertigen Produkts aufweist, wenn amylolytische Enzyme benutzt werden, und von 5 - 20 Ansonseinheiten pro kg des fertigen Mittels bei Verwendung von proteolytischen Enzymen besitzt.

Die gesonderten geformten Feststoffe können weiterhin andere Bestandteile enthalten, welche in Wasch- und Reinigungsmitteln erwünscht sind, vorausgesetzt, diese beeinträchtigen die Enzyme nicht ungünstig. Sie können z.B. Verbindungen enthalten, welche die Enzyme stabilisieren oder aktivieren. Die geformten Feststoffe können auch mit einem Farbstoff gefärbt werden, wobei die gesonderten geformten Feststoffe auf der Oberfläche oder durch und durch gefärbt sind, wodurch ein den Verbraucher ansprechendes sogenanntes gesprenkeltes Wasch- und Reinigungsmittel erhalten wird. Die gesonderten geformten Feststoffe können die gleiche oder verschiedene Farben haben. Die gesonderten geformten Feststoffe können auch fluoreszierende Stoffe enthalten.

Die Lagerbeständigkeit der gesonderten geformten Feststoffe

kann weiterhin durch Überziehen dieser gesonderten geformten Feststoffe mit einem geeigneten Überzugsmaterial verbessert werden. Das Überzugsmaterial, welches auch gefärbt sein kann, sollte in normalem Leitungswasser bei einer Temperatur von etwa 20°C ausreichend löslich oder dispergierbar sein. Beispiele geeigneten Überzugsmaterials sind nichtionische, filmbildende Stoffe, z.B. Schellack und dergleichen. Durch geeignete Auswahl der Bestandteile können geformte leicht wasserlösliche oder wasserdispergierbare Feststoffe erhalten werden. Die Wasserlöslichkeit kann durch Einverleiben eines Hydro-trops in den geformten Feststoff vergrößert werden.

Im allgemeinen sollten die gesonderten geformten Feststoffe sich lösen oder dispergieren oder zerfallen in normalem Leitungswasser bei etwa 20°C innerhalb 10 Minuten, vorzugsweise innerhalb 2 Minuten. Das pH des geformten festen Körpers sollte vorzugsweise das optimale pH für das angewendete Enzym sein. In vielen Fällen hat die Verwendung der oben erwähnten sauren Salze eine vorteilhafte Wirkung auf die Beständigkeit der Enzyme.

Die gesonderten geformten Feststoffe sollten eine physikalische Form haben, welche für das Mischen mit einem feinteiligen Wasch- und Reinigungsmittel geeignet ist. Geeignete Formen sind Bänder, Flocken, Fäden, kleine Kugeln, Nudeln, kleine Tabletten, Pellets, Granulate usw. Die geformten Feststoffe können durch jedes geeignete Formverfahren, z.B. Pillieren, Pelletieren, Ausstoßen, Stanzen, Pressen, Granulieren usw. erhalten werden.

Im allgemeinen sollte die Größe eines gesonderten geformten Feststoffes in einer Dimension nicht mehr als 15 mm und in der anderen Dimension nicht mehr als 2,5 mm sein.

Beispielsweise sind Nudeln mit einer Länge von 15 mm und einer Breite von 0,5 mm, kleine Tabletten mit einem Querschnitt von 2,5 mm und einer Dicke von 1,5 mm, Flocken von 4 mm Länge und einer Dicke von 0,2 mm und Pellets mit einem Querschnitt von 2,5 mm Beispiele geeigneter gesonderter geformter Feststoffe zur Verwendung bei der Erfindung.

Nudeln und kleine Tabletten mit einem Gewicht von etwa 20 mg sind besonders geeignet. Kleine Tabletten, worin das anorganische Material aus einer Mischung einer schwachen Säure oder eines sauren Salzes mit einem Alkalibicarbonat besteht, sind ganz besonders geeignet. Das Gewichtsverhältnis, <sup>in</sup> welchem das Enzym und das anorganische Material bei der Herstellung der gesonderten geformten Feststoffe gemischt werden, liegt zwischen 1:100 und 100:1.

Das feinteilige Wasch- und Reinigungsmittel, in welches die enzymhaltigen gesonderten geformten Feststoffe einverleibt werden, kann von jeder geeigneten Zusammensetzung sein, zu welcher Enzyme zugesetzt werden können. Die Zusammensetzung umfaßt normalerweise ein aktives Detergens, ein wasserlösliches Gerüstsalz und übliche Hilfsstoffe zu solchen Mitteln. Das aktive Detergens kann aus einem anionischen, nonionischen, kationischen, amphoteren, oberflächenaktiven Tensid, oder einer Seife, oder einer Mischung dieser aktiven Detergentien bestehen. Das wasserlösliche Gerüstmaterial kann aus organi-

schen und/oder anorganischen Gerüstsalzen, z.B. kondensierten Alkaliphosphaten, Alkalisilikaten, Alkalisalzen von Äthylen-diamintetraessigsäure oder Nitrilotriessigsäure Salze oder Mischungen dieser Gerüstsalze, bestehen.

Die normalen Hilfsstoffe zu Detergentien umfassen bleichende Stoffe, wie Natriumperborat, Bleichstoffvorstufen, Stabilisatoren, Korrosionsverhütern, Germiziden, Löslichmachern, Parfümen, Schmutzträgern, Faserschützern, Farbstoffen usw.

Diese feinteiligen Wasch- und Reinigungsmittel können in feinteilige Form durch jedes geeignete Verfahren, z.B. Sprühtrocknen, Mischen usw. gebracht werden.

Obwohl die Erfindung insbesondere feinteilige Wasch- und Reinigungsmittel betrifft, ist es auch möglich, das feinteilige erfindungsgemäße Mittel zu einem Waschmittelstück zusammenzupressen.

Die erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittel zeigen verbesserte Enzymbeständigkeit, während Lagerung und weisen keine erhebliche Ausscheidung der gesonderten geformten Feststoffe in dem Mittel während des Transports oder der Lagerung auf.

Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung.

#### Beispiel 1

Kleine Tabletten von einem Durchmesser von 2,5 mm, einer Dicke von 1 mm und einem Gewicht von 7 mg wurden durch Verpressen von 80% einer äquimolekularen Mischung aus Natriumdihydrogenphosphat und Natriumbicarbonat mit 20% eines proteolytischen Enzyms (1,6 Ansonseinheiten/g) hergestellt.

Die Lösungsgeschwindigkeit in Leitungswasser von 20°C war 10 Sekunden.

Ein Detergenspulver enthaltend 5 Gew.% dieser Tabletten zeigte keine merkliche Absonderung der Tabletten in dem Mittel. Der Verlust an enzymatischer Aktivität während der Lagerung des Mittels war erheblich verringert.

#### Beispiel 2

Kugelige Granulate mit einem Durchmesser von 0,15 mm und einem Gewicht unter 0,5 mg wurden aus 75 % Kaliumdihydrogenphosphat, 20 % eines proteolytischen Enzyms mit einer proteolytischen Aktivität von 1,6 Ansonseinheiten/g und 5 % eines Nonionics mit Schmelzpunkt unter 20°C in einer rotierenden Schale hergestellt.

#### Beispiel 3

Beispiel 2 wurde unter Verwendung von Saurem Natriumpyrophosphat, Natriumdihydrogenorthophosphat und ~~XXXXXXXXXXXXXXX~~ Natriumtriphosphat wiederholt.

Die Lösungsgeschwindigkeit in Leitungswasser von 20°C war in allen Fällen weniger als eine Minute.

Im Falle von Natriumdihydrogenphosphat als Trägermaterial ist es vorteilhaft, Schellack als Überzugsmaterial zu benutzen, weil Natriumdihydrogenorthophosphat innerhalb eines alkalischen Detergenspulvers in Dinatriummonohydrogenorthophosphat übergeführt werden kann, welches einen zu niedrigen Schmelzpunkt hat (etwa 30°C) und Zusammenbacken des Pulvers verursachen kann. Überziehen der Natriumdihydrogenphosphatgranula-

- 8 -

late mit in Alkohol gelöstem Schellack kann dies verhindern.

909820/1235

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Verfahren zur Herstellung eines enzymhaltigen Wasch- und Reinigungsmittels , d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß gesonderte geformte Feststoffe mit darin einverleibten Enzymen in ein feinteiliges Wasch- und Reinigungsmittel einverleibt werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1 , d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß die gesonderten geformten Feststoffe aus wasserlöslichem oder wasserdispergierbarem anorganischen Material in Mischung mit Enzymen bestehen.
3. Verfahren nach Anspruch 2 , d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß die gesonderten geformten Feststoffe aus einer Mischung eines sauren Salzes oder einer schwachen Säure und Alkalicarbonaten und/oder Bicarbonaten in Mischung mit Enzymen bestehen.
4. Verfahren nach den vorhergehenden Ansprüchen , d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß die Größe der gesonderten geformten Feststoffe in einer Dimension nicht mehr als 15 mm und in der anderen Dimension nicht mehr als 2,5 mm ist.
5. Verfahren nach den vorhergehenden Ansprüchen , d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß amylolytische, proteolytische oder lipolytische Enzyme oder Mischungen daraus benutzt werden.
6. Verfahren nach den vorhergehenden Ansprüchen , d a -

- 10 -

d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß die gesonderten geformten Feststoffe die Form von Nudeln oder Tabletten haben.

7. Verfahren nach den vorhergehenden Ansprüchen , d a -  
d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß die gesonderten geformten Feststoffe mit einem wasserlöslichen oder wasserdispergierbaren Überzugsmaterial überzogen sind.

8. Verfahren nach den vorhergehenden Ansprüchen, d a -  
d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß die gesonderten geformten Feststoffe gefärbt sind.

9. Verfahren nach Anspruch 8 , d a d u r c h g e k e n n -  
z e i c h n e t , daß die gesonderten geformten Feststoffe mit verschiedenen Farben gefärbt sind.

10. Wasch- und Reinigungsmittel mit einem Gehalt an gesonderten geformten enzymhaltigen Feststoffen.

11. Wasch- und Reinigungsmittel, im wesentlichen hergestellt nach einem der Ansprüche 1 - 9.

12. Wasch- und Reinigungsmittelstücke, hergestellt durch Verpressen eines Mittels gemäß den vorhergehenden Ansprüchen.

909820/1235  
909820/1235

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**